

SERIE A, n° 4068

N° D'ORDRE : 1910

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Tryphon KARANTASSIS

Pharmacien Major de 1^{re} classe de l'armée Hellénique
Licencié ès sciences

1^{re} THÈSE. — Recherches sur les complexes des iodures stannique et stanneux.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 2 Juillet 1926, devant la Commission d'Examen

M. G. URBAIN, *Président*

MM. V. AUGER
A. GUILLET } *Examineurs*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1926

SERIE A, n° 1068

N° D'ORDRE : 1910

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Tryphon KARANTASSIS

Pharmacien Major de 1^{re} classe de l'armée Hellénique
Licencié ès sciences

1^{re} THÈSE. — Recherches sur les complexes des iodures stannique
et stanneux.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 Juillet 1926, devant la Commission d'Examen

M. G. URBAIN, *Président*

MM. V. AUGER }
A. GUILLET } *Examineurs*

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

45, RUE RACINE, 45

—
1926

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen M. MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire . . . P. APPELL.

Professeurs honoraires. { P. PUISEUX.
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER,
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.

Professeurs. ÉMILE PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT . . . Minéralogie.
H. ANDOYER Astronomie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
E. HAUG Géologie.
Gabriel BERTRAND . . Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ Chimie appliquée.
G. URBAIN Chimie minérale.
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
H. ABRAHAM Physique.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des groupes et calcul des variations.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
A. LEDUC Physique théorique et physique céleste.
Léon BERTRAND . . . Géologie appliquée et géologie régionale.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . . . Botanique.
C. MAURAIN Physique du globe.
P. MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . . Anatomie et Histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. JOB Chimie générale.
N Géographie physique.
N Chimie (Enseignement P. C. N.).



E. HÉROUARD Zoologie.
RÉMY PERRIER Zoologie (Enseignement P.C.N.).
G. SAGNAC Physique théorique et physique céleste.
E. PÉCHARD Chimie (Enseignement P.C.N.).
V. AUGER Chimie analytique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. GUILLET Physique.
C. NAUGUIN Minéralogie.
L. BLANCHINGHEM . . Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . . . Pétrographie.
A. DEREIMS Géologie.
R. DONGIER Physique du globe.

Secrétaire Daniel TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

ET

DE MA MÈRE



A MONSIEUR LE PROFESSEUR V. AUGER

*En témoignage de ma profonde
reconnaissance.*

ΕΙΣ ΤΟΝ ΘΕΙΟΝ ΜΟΥ
ΒΑΣΙΛΕΙΟΝ
ΚΑΙ ΕΙΣ ΤΗΝ ΘΕΙΑΝ ΜΟΥ
ΜΑΡΙΤΩ

Εἰς ἔνδειξιν τῆς βαθείας μου
εὐγνωμοσύνης.

RECHERCHES SUR LES COMPLEXES
DES
IODURES STANNIQUE ET STANNEUX

INTRODUCTION

On connaît un très grand nombre de combinaisons complexes des chlorures et bromures stanneux et stanniques; en particulier, le chlorure stanneux donne avec les chlorures alcalins des sels du type Cl^2Sn , $\text{KCl } \text{H}^2\text{O}$ et peut-être Cl^2Sn , $2 \text{ KCl } 2 \text{ H}^2\text{O}$; il fournit d'autre part des complexes avec un nombre considérable de bases organiques.

Le chlorure stannique forme avec les chlorures alcalins la série bien connue des chlorostannates du type SnCl^6Me^2 , sels faciles à préparer et remarquablement stables à l'état solide ou en solution chlorhydrique; les acides correspondants sont connus. Il donne d'autre part des combinaisons organiques nombreuses et variées. Beaucoup de complexes du bromure stannique, analogues en général à ceux du chlorure ont également été préparés. En particulier on connaît les bromostannates et l'acide bromostannique.

En ce qui concerne les iodures stanneux et stannique, les sels obtenus sont au contraire très peu nombreux. Le présent travail a été entrepris en vue de compléter l'étude de ces sels, assez mal connus.

Boullay, en 1827, a préparé les complexes formés

par l'iodure stanneux avec INa, IK, IAm, I^2Sn . Les formules données par lui sont du type SnI^2 , KI. Personne en 1862 a trouvé des sels du type 2 (SnI^2 , KI), 3 H^2O . Il n'a pu obtenir le complexe formé avec INa, qui probablement n'existe pas. Il n'a pas analysé les sels alcalino-terreux, qui sont cristallisés et déliquescents.

Les stanno-amines, provenant de l'union de I^2Sn avec NH^3 ou des amines ont été mieux étudiées; mais il n'est pas prouvé que tous les types en soient connus. Les combinaisons suivantes ont été décrites : I^2Sn , 4 NH^3 , I^2Sn , 3 NH^3 (2) I^2Sn , 2 NH^3 (3). On a même préparé I^2Sn , 2 $C^6H^5NH^2$ (4).

L'étude de l'iodure stannique est, à ce point de vue, beaucoup moins avancée encore. On a pu préparer des composés stanniaminés, tel que I^4Sn , 3, 4 et 6 NH^3 et I^4Sn , 8 NH^3 .

Mais il est admis par tous les chimistes qui ont traité la question qu'il n'est pas possible de réaliser les complexes SnI^6Me^2 analogues à ceux des chlorures et bromure stannique. Notons toutefois que Rosenheim et Aron, faisant réagir en solution alcoolique I^4Sn et des solutions d'iodhydrate de pyridine ou de quinoléine ont obtenu des précipités formés d'aiguilles noires possédant la formule $SnI^6(AH)^2$, A représentant le groupe alcaloïdique; ces composés sont décrits comme s'altérant à l'air au bout de peu de temps, en dégageant de l'iode libre; nous verrons, par la suite, la cause de cette instabilité, due à l'emploi malencontreux de l'alcool comme solvant.

Des essais exécutés en vue d'obtenir les complexes

1. Rammelsbergs, *Pogg. Ann.*, 1839., 48-169.
2. Personne, C. R., 1862, 54-219.
3. Ehpraim, *Schweiz. Ber.*, 42-3836, 1909.
4. Leeds, *J. Am. chem. soc.*, 1881, 3-145.

iodo-métalliques n'ont cependant pas manqué, mais ils ont toujours échoué: en 1910 Pfeiffer, qui s'est spécialisé dans l'étude des complexes de l'étain, constatait que l'iodure de méthylstannyle CH_3SnI_3 , ne peut s'unir à l'iodhydrate de pyridine; il se forme après quelque temps de contact un précipité de periodure du sel iodhydrique de l'alcaloïde.

On sait que les sels des acides complexes sont d'autant plus stables que le métal est plus électropositif. Si donc les iodostannates du sodium et du potassium n'ont pu être préparés, on pouvait espérer obtenir les sels correspondants de césium et de rubidium; nous l'avons tenté, et avons été assez heureux pour y parvenir; nous avons pu aussi préparer, en l'absence d'alcool, les complexes des iodhydrates de bases organiques avec le potassium et l'ammonium et en outre obtenir des cristaux mixtes de complexes bromo-iodés.

En ce qui concerne les complexes stanneux, nous avons d'une part contrôlé les formules données par Personne; d'autre part, préparé les complexes de l'iodure stanneux avec l'iodure de rubidium et l'iodure de césium, avec les iodures de tétraméthylammonium, de tétraméthylarsonium, l'iodhydrate d'aniline et l'iodhydrate de pyridine.

Nous avons essayé de préparer de même les iodures complexes d'autres métaux tétravalents; sans obtenir d'ailleurs aucun résultat. Il a été cependant possible de préparer un chlorure cérique complexe.

Au cours de l'étude de l'action des solvants sur l'iodure stannique, nous avons été amenés à employer ceux qui ont été utilisés par Walden, le chlorure et le bromure d'arsenic. Il y avait là un problème à résoudre, que ce savant avait posé, mais dont il n'avait pas abordé l'étude, ce que nous avons fait. Cette partie du travail a pris une importance assez considérable pour que nous

nous soyons vu obligé de la détacher du reste et d'en faire un chapitre à part.

Le présent travail a été fait dans le laboratoire de M. le Professeur V. Auger, qui m'en a donné l'idée, et n'a cessé de me prodiguer ses directives et ses conseils. Je tiens à lui en exprimer ici ma profonde reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

LES COMPLEXES IODO-STANNIQUES

Avant de chercher à préparer les combinaisons doubles de l'iodure stannique avec les iodures alcalins, il y avait lieu d'étudier les conditions de l'hydrolyse de l'iodure stannique, afin de pouvoir réduire ce phénomène au minimum.

Préparation de l'iodure stannique. — Une partie d'étain en feuilles minces, coupées en petits morceaux, est mise dans un petit ballon ; on y ajoute une quantité convenable de sulfure de carbone, puis petit à petit quatre parties d'iode ; après dissolution complète on distille le sulfure de carbone ; il reste de l'iodure stannique avec un petit excès d'iode. On distille le produit pour le purifier, dans un ballon tubulé en pyrex, traversé par un courant de CO_2 sec, destiné à éviter l'oxydation. L'iode en excès passe le premier.

Équilibre iodure stannique. Eau. Acide iodhydrique. — Nous n'avons trouvé que quelques lignes s'y rapportant, dans un travail sur l'hydrolyse du chlorure stannique. Voici ce que nos essais nous ont montré :

L'iodure stannique, très finement pulvérisé, se dissout dans l'eau froide ; mais au bout de quelques

secondes, la solution incolore se trouble, par suite de la précipitation d'hydrate stannique. Si, pour éviter l'hydrolyse, on fait agir l'acide iodhydrique concentré, rien ne se dissout, même en employant IH à 50 %. Le seul procédé qui permette d'obtenir une solution relativement stable, consiste à suspendre l'iodure dans deux à trois fois son poids d'acide à 30 %, à diluer rapidement par l'eau froide en quantité suffisante pour amener une dissolution complète, puis à additionner aussitôt cette solution d'une quantité d'acide concentré telle que, d'une part, l'hydrolyse soit enrayée et que, d'autre part, il n'y ait pas précipitation de I^4Sn . Dans les meilleures conditions, la solution obtenue contient environ 0 gr. 53 de I^4Sn au centimètre cube et on peut la garder plusieurs semaines sans qu'elle laisse déposer de l'hydrate stannique. Sa teneur en IH libre correspond au titre 2n environ.

Propriétés de la solution. — Cette solution est toujours instable : abandonnée à elle-même, elle brunit à l'air par oxydation de l'IH qu'elle contient, et si l'on évite l'accès d'air elle n'en laisse pas moins déposer après quelques jours ou quelques semaines, des produits insolubles qui sont suivant les cas, de l'hydrate stannique ou du tétraiodiure.

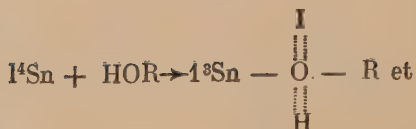
Par évaporation à froid, elle se recouvre d'une pellicule cristalline orangée de I^4Sn : l'iodure se dépose ainsi presque intégralement par concentration. Si l'on chauffe doucement, la solution se prend en une masse cristalline jaune, vers 50-60 degrés, et l'examen microscopique permet de constater la présence de trois composants :

- 1^o Des cristaux cubiques de I^4Sn ;
- 2^o De fines aiguilles enchevêtrées, jaunes, transparentes ;
- 3^o Des masses amorphes d'hydrate stannique.

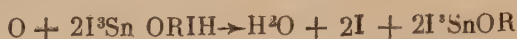
Les rapports de ces produits sont variables, et I^4Sn se forme presque exclusivement dans des solutions riches en IH , tandis que celles où l'eau prédomine donnent seulement SnO^2 hydraté ; mais, malheureusement, nous n'avons pas réussi à nous mettre dans des conditions où seuls les cristaux aiguillés soient obtenus. Il est évident, d'après leur mode de formation, qu'ils représentent un oxyiodure d'étain, mais nous n'avons pu l'isoler suffisamment pur pour en faire l'analyse. Le benzène dissout tout le précipité, et le résidu de l'évaporation du solvant est du I^4Sn pur ; l'essorage au vide, suivi de dessiccation sur plaque poreuse fournit également I^4Sn , car le peu de solution acide adhérente aux cristaux, régénère l'iodure pendant la dessiccation, par concentration du IH .

Action des solvants oxygénés sur l'iodure stannique. — Les alcools, l'éther, l'acétone, dissolvent facilement I^4Sn ; la solution, fortement colorée en rouge foncé, étant soumise à l'évaporation en présence d'air, dégage bientôt une odeur d'iode très prononcée ; à l'étuve, les vapeurs d'iode apparaissent, et le résidu résineux, brun, est d'un poids bien inférieur à l'iodure primitif. Ainsi une prise d'essai de 3 gr. 3 de I^4Sn dissous dans 5 centimètres cubes d'alcool, évaporée, reprise à l'alcool et traitée de même à dix reprises, a fourni une masse amorphe pesant 1 gr. 9. Dans l'acétone, 3 gr. 1 de I^4Sn ont perdu au cours de cinq traitements de ce genre plus de 1 gramme. Le résidu devient vers la fin de moins en moins soluble en perdant son iode, remplacé par un groupe organique. Nous n'avons pu suivre l'étude de cette décomposition, mais nous pouvons déjà nous en faire une idée en la considérant comme étant due à deux phénomènes :

1° Une décomposition du type hydrolytique avec formation d'un iodure d'oxonium ;



2° Une oxydation enlevant le groupe IH par formation d'eau et d'iode libre :



Des réactions analogues se passent avec le produit obtenu en 2° qui perd, par le même mécanisme, un second atome d'iode et ainsi de suite, peut-être jusqu'à élimination de la totalité de l'iode de l'iodure.

Complexes iodo-stanniques. — La solution de I^4Sn dans IH , additionnée de IK , INa ou IAm , ne change pas d'aspect et fournit, par évaporation ou par chauffage, les mêmes produits que la solution primitive. Les phénomènes sont tout différents en présence de IRb ou de ICs ; on voit bien se reformer tout d'abord le mélange d'iodure et d'oxyiodure, mais à mesure que la masse se dessèche, elle noircit, l'oxyiodure disparaît, et le tout se transforme en une poudre microcristalline formée de cubes noirs. Comme le nouveau produit n'est plus soluble dans le benzène, le chloroforme, etc..., nous avons essayé de l'obtenir en opérant à sec, c'est-à-dire en chauffant une solution benzénique de I^4Sn avec l'iodure alcalin ; mais le contact n'est pas assez intime et la réaction n'a lieu qu'en partie. Le procédé qui nous a fourni les meilleurs résultats consiste à mélanger et à broyer, en présence d'un peu de solution iodhydrique, un excès de I^4Sn avec l'iodure métallique, puis de sécher la masse orangée et de la laisser à l'étuve à 100 degrés jusqu'à poids constant.

Nous avons en effet observé que I^4Sn est très volatil même à 100 degrés : 0 gr. 5 placé dans un verre de

montre recouvert d'un autre verre de montre, sublimement totalement en vingt-quatre heures, donc il était possible, par ce procédé, d'enlever l'excès de I^4Sn introduit dans cette préparation.

C'est ainsi qu'un mélange de 0,003 mol./gr. de I^4Sn et 0,01 mol./gr. de IRb , traité à plusieurs reprises par une solution iodhydrique de I^4Sn , en évaporant chaque fois le mélange, de façon à introduire environ 0 gr. 5 de I^4Sn en excès, a perdu après quarante heures de séjour à l'étuve, en pesant toutes les dix heures environ, 0 gr. 3, 0 gr. 45, 0 gr. 56, 0 gr. 563. Le résidu microcristallin noir a donné à l'analyse :

	Trouvé	Calculé pour SnI^6Rb^2
Sn pour 100.....	41,82	41,32
I —	71,78	72,31
Rb —	16,40	16,17

La teneur un peu faible en iode peut s'expliquer facilement si l'on songe que I^4Sn subit toujours un peu d'hydrolyse malgré l'acidité de la solution, et qu'il doit se former un peu de SnO^2 . En outre, il se peut qu'une faible partie du IRb échappe à la réaction, ce qui diminuerait le taux d'iode.

$Sn I^6Cs^2$. — Le sel de césium obtenu de la même manière, cristallise en cubes noirs microscopiques. Les propriétés physiques du complexe sont semblables à celles du sel de Rb . Il a fourni à l'analyse :

	Pour 100	Calculé pour SnI^6Cs^2
Sn	40,60	40,37
I	66,41	66,43
Cs	23,29	23,20

Procédés analytiques employés. — Pour le dosage de l'étain et des halogènes les méthodes suivantes ont été utilisées.

Dosage de l'étain. — Dans les complexes avec les bases organiques, la prise d'essai était attaquée, dans un creuset de porcelaine, par de l'acide nitrique concentré ; on évaporait à sec au bain de sable ; le résidu était repris deux ou trois fois par l'acide nitrique ; la calcination donnait directement SnO_2 . Pour les complexes avec les halogénures alcalins la prise d'essai était dissoute dans l'eau distillée ; on y ajoutait du nitrate d'ammonium, on faisait bouillir pendant deux à trois heures la solution étendue à 300 centimètres cubes ; le précipité était recueilli sur filtre, et lavé par une solution de nitrate d'ammonium afin d'éviter la formation d'acide stannique colloïdal, puis calciné et pesé.

Dosage de l'iode et du brome. — La prise d'essai dissoute dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique était mise dans une ampoule à décantation ; on y ajoutait quelques gouttes d'une solution de nitrite de sodium et on épuisait l'iode par le sulfure de carbone. A la couche sulfocarbonique décantée on ajoutait une solution titrée d'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration.

Dans un mélange de bromures et d'iodure on titrait le brome par la méthode de Volhard, dans la solution séparée de l'iode selon le mode opératoire précédent.

Dosage du rubidium et du césium. — Ces deux éléments furent dosés à l'état de sulfates dans le filtrat provenant du dosage de l'étain.

La précision moyenne des dosages d'étain était de 0,1 0/0, celle des dosages d'iode de 0,2 0/0.

Propriétés du stanniodure de rubidium.
Action de la chaleur. — Si on chauffe ce composé dans un tube à essais à tubulure latérale, en faisant passer un courant de gaz carbonique sec, on observe les phénomènes suivants :

A 100-110 degrés un petit excès de SnI^4 , resté lors de la préparation, se volatilise. A 140 degrés, la décomposition commence avec dégagement de SnI^4 . On arrive, entre 140-170 degrés à faire partir une assez grande partie de l'iodure stannique, le résidu restant cependant foncé ; ce n'est qu'à 275-280 degrés qu'il commence à blanchir ; SnI^4 n'est entièrement éliminé qu'à 295-300 degrés. Il reste RbI , blanc. La réaction est ainsi la suivante :



Dans le courant de cette opération on observe un léger dégagement d'iode ; il est probablement dû à la décomposition partielle de SnI^4 par l'oxygène de l'air.

Action de différents solvants. — *L'eau* dissocie immédiatement le complexe, en hydrolysant l'iodure stannique.

L'alcool absolu donne une solution brune et un résidu noir qui change de couleur en laissant un dépôt blanc d'iodure de rubidium.

Dans l'*éther anhydre* le complexe se décompose plus lentement.

Dans le *chloroforme*, le *sulfure de carbone*, le *tétrachlorure de carbone*, l'iodostannate ne se décompose qu'au bout de trois jours ; le solvant se colore en rouge-orangé et laisse déposer par évaporation des cristaux de SnI^4 .

Propriétés du periodure de rubidium. — On pouvait se demander si la couleur foncée des iodostannates n'était pas due à la présence d'une trace de RbI^3 libre ; nous avons ainsi été amené à étudier l'action de la chaleur sur ce dernier composé.

Le periodure de rubidium était préparé suivant le

nous apparaît ici peu plausible ; dans tous les cas, il est impossible de la vérifier car le sel, en présence d'une trace d'eau, subit une hydrolyse tellement profonde qu'il n'est pas possible de s'assurer de la présence de cette molécule dans la solution, même concentrée.

Il pouvait sembler intéressant de chercher si les iodures des bases organiques fortes tels que l'iodure de tétraméthylammonium et l'iodure de tétraméthylarsonium ne sont pas susceptibles de donner des sels du même type.

Le sel de tétraméthylarsonium.

$\text{SnI}^6 [(\text{CH}^3)^4 \text{As}]^2$ a été obtenu de la manière suivante : Le mélange de $(\text{CH}^3)^4 \text{AsI}$ et I^4Sn en présence de la solution de IH , est introduit dans un petit ballon qu'on chauffe au bain-marie bouillant, en faisant passer un courant de CO^2 desséché. On chauffe jusqu'à ce que le produit soit sec ; ce dernier est traité par du CS^2 anhydre pour enlever l'excès de I^4Sn , puis séché à 100 degrés. Il a fourni à l'analyse :

	Pour 100	Calculé pour $\text{SnI}^6 [(\text{CH}^3)^4 \text{As}]^2$
I.....	66,40	66,20
Sn.....	10,70	10,33

Le sel de tétraméthylammonium $\text{SnI}^6 [(\text{CH}^3)^4 \text{N}]^2$ obtenu de la même manière a donné à l'analyse :

	Pour 100	Calculé pour $\text{SnI}^6 [(\text{CH}^3)^4 \text{N}]^2$
Sn.....	11,85	11,56
I.....	72,73	74,05

Comme on voit, ces complexes sont aussi du type SnI^6Me^2 .

Pour éviter la décomposition des corps ci-dessus pendant leur séjour à l'étuve à 100 degrés, destiné à chasser l'excès de I^4Sn et pour ne pas employer de solvant comme CS^2 , CCl^4 etc... qui décomposent tou-

toujours une partie du produit, nous avons cherché un autre procédé qui exige un temps un peu long mais qui n'abîme pas le complexe. La masse orangée est séchée au bain-marie bouillant dans une atmosphère de CO_2 sec ou à l'étuve à 30 degrés. Le produit noir est introduit dans une petite cornue qui porte sur la partie bombée une tubulure qui permet l'entrée de CO_2 . Le col de la cornue est relié à la trompe à vide et la partie qui contient le produit plonge dans un bain d'air. On le vide en laissant passer chaque minute une bulle de CO_2 de façon à avoir une atmosphère carbonique. On chauffe légèrement le bain d'air. Le SnI^4 en excès commence à se volatiliser à 60 degrés et se ramasse sur les parois froides du col de la cornue. Nous avons obtenu ainsi un produit pur sans craindre de le décomposer.

Il y a lieu de distinguer ici les combinaisons doubles données par l'iodure stannique d'une part, les iodhydrates de bases organiques ou les bases elles-mêmes d'autre part. On pouvait s'attendre à ce que les premières répondent au type SnI^6Me^2 ; c'est ce que montrent les résultats obtenus ci-dessus. Les secondes, au contraire, dans le cas des bases ammoniées forment des stannamines. Les sels obtenus ici ne correspondent pas aux précédents.

Essais avec I^4Sn et $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$. — Nous avons opéré avec 1 mol. de I^4Sn et 3 mol. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ en dissolvant à froid le SnI^4 et le $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ dans le CHCl^3 . La solution chloroformique de $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ était ajoutée goutte à goutte dans celle de SnI^4 .

Il se forme un précipité grenat qui au contact de l'eau se colore en jaune. Nous avons décanté très rapidement le liquide surnageant et nous avons essoré à la trompe à vide en lavant avec du chloroforme. Le précipité était ensuite séché entre des doubles de papier à filtre. Il a fourni à l'analyse :

	Pour 100	Calculé pour $\text{SnI}^{1,5} \text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$
I.....	53,53 53,20	46,52
Sn.....	9	10,89

Le produit obtenu au cours d'un autre essai nous a donné à l'analyse :

	Pour 100	Calculé pour $\text{SnI}^{1,4}\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$
I.....	52,28	50,85
Sn.....	11,80	11,91

En opérant avec des solutions de I^4Sn et $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ dans le CS^2 , nous avons obtenu des précipités jaune soufre qui contenaient 59,83 % d'iode, ce qui ne correspondait pas à la formule $\text{SnI}^4 (\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2)^4$ mais à un mélange de $\text{SnI}^4 (\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2)^2$ et $\text{SnI}^4 (\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2)^4$.

En mélangeant des solutions de I^4Sn et $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ dans le CCI^4 nous avons obtenu un produit jaune dont voici la composition :

	Pour 100	Calculé pour $\text{SnI}^4 (\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2)^3$
I.....	53,99	56,07
Sn.....	13,82	13,13

Nos essais avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$ nous montrent que les produits ne sont pas bien définis, mais dépendent de la quantité de deux corps. Une étude approfondie serait ici intéressante.

CRISTAUX MIXTES DE COMPLEXES IODO ET BROMO-STANNIQUES

On a observé, dans certains groupes de sels isomorphes, tels que les aluns, les schônites, etc., que des formes qui ne se laissent pas préparer à l'état pur par suite de leur instabilité, peuvent cependant se réaliser

lorsqu'on les engage dans un sel isomorphe qui leur prête sa stabilité. Les cristaux mixtes ainsi formés peuvent généralement contenir d'autant plus de la forme instable qu'ils sont eux-mêmes plus stables à l'état pur.

Les complexes iodés de K et NH_4 , instables, peuvent exister sous forme de mixtes en présence des bromures correspondants SnBr^6Me^2 .

Nous avons ainsi obtenu des complexes du type $\text{Sn}(\text{Br},\text{I})^6\text{Me}^2$ dans lesquels $\text{Me} = \text{K}$ ou NH_4 , en mélangeant des solutions concentrées de Br^4Sn et de l'iodure métallique. Comme il se produit aussitôt un précipité abondant de I^4Sn , nous ramenons ce dernier en solution par addition d'une solution concentrée de BrH . Par évaporation spontanée sous une cloche contenant de la soude solide, on obtient de beaux octaèdres rouges du sel de potassium, et grenats du sel d'ammonium.

Le sel de potassium a donné à l'analyse :

	Trouvé	Calculé pour $[\text{SnBr}^{5,75}\text{I}^{0,25}] \text{K}_2$
I pour 100.....	3,81	»
Sn —	17,34	17,21

Le sel de NH_4 , cristallisé en octaèdres a donné :

	Trouvé	Calculé pour $[\text{SnBr}^{5,33}\text{I}^{0,66}] (\text{NH}_4)_2$
I pour 100.....	10,8	»
Sn —	17,94	17,88

En faisant agir de l'acide bromhydrique (47 %) sur SnI^6Rb^2 , goutte à goutte, jusqu'à disparition de la couleur noire du complexe, et en séchant, d'abord au bain-marie, puis à l'étuve à 100 degrés, pour chasser l'excès de HBr , nous avons obtenu un produit brun, dont l'analyse nous a donné 19,82 % d'iode ce qui correspond au sel mixte $[\text{Sn} \text{Br}^{4,84}\text{I}^{1,19}] \text{Rb}^2$. Si on y ajoute un

excès de HBr, on obtient un produit blanc qui est du $\text{SnBr}^{\text{e}}\text{Rb}^2$.

Des essais de préparation d'iodobromostannate mixte de strontium et de baryum n'ont donné aucun résultat.

Cristaux mixtes chloro-iodo-stanniques. —

Si on mélange $\text{SnCl}^4, 5\text{Aq}$, AmCl et AmI en solution et qu'on les laisse évaporer dans une cloche sur de la soude caustique en morceaux, on obtient en général de beaux octaèdres blancs, à peine colorés en jaune et dans lesquels l'analyse ne met pas d'iode en évidence ; c'est du chlorostannate d'ammonium SnCl^6Am^2 (1).

Il y a là une double décomposition, le groupe ClNH^4 échangeant son ion chlore contre l'iode de l'iodure stannique, de sorte qu'il se forme SnCl^6Am^2 et IAm , qui s'oxyde ultérieurement à l'air, dans la solution rendue acide par l'hydrolyse partielle du chlorostannate d'ammonium.

En faisant agir sur l'iodostannate le rubidium de l'acide chlorhydrique, que l'on fait tomber goutte à goutte, jusqu'à disparition de la couleur noire, on obtient toujours un produit composé uniquement de SnCl^6Rb^2 . Cela montre que, contrairement à HBr, HCl ne se substitue pas à HI dans les iodostannates et ne donne pas de cristaux mixtes.

Conclusions relatives aux iodostannates.

— Nous pouvons résumer ainsi la partie de notre travail relative aux complexes iodostanniques :

La solution iodhydrique de l'iodure stannique contient au moins un oxyiodure, ce qui montre que l'hydrolyse

1 Un seul essai, effectué en faisant agir 1 molécule de $\text{SnCl}^4, 5\text{Aq}$ sur 5 molécules de IAm , a donné des cristaux colorés en jaune, qui conservèrent leur couleur après traitement au sulfure de carbone. L'analyse a donné 1 % d'iode ce qui correspond à la formule $[\text{Sn Cl}^{5,94[0,06]} \text{Am}^2$.

n'est pas totale d'emblée, mais se produit en au moins deux phases.

Il existe des complexes $\text{SnI}^{\circ}\text{M}^2$, analogues à ceux qu'on obtient avec les chlorure et bromure stanniques; ils sont caractérisés par une coloration intense, allant jusqu'au noir pour les produits purs et se dégradant au grenat puis au rouge pour les cristaux mixtes bromo-iodés.

La stabilité des complexes stanni-iodiques peut provenir de deux causes :

1° Le caractère électropositif très accentué du cation et

2° La tendance du radical électropositif à la formation de periodures.

Si nous considérons les composés du Rb et du Cs, nous sommes tentés d'adopter la première interprétation, mais la facilité avec laquelle les bases organiques donnent des composés analogues, mise en parallèle avec leur tendance à la formation de periodures, nous fait pencher pour la seconde hypothèse.

CHAPITRE II

ESSAIS DE PRÉPARATION DES COMPLEXES IODÉS DES ÉLÉMENTS TÉTRA-VALENTS

Comme nous avons été assez heureux pour obtenir les iodostannates de césium et de rubidium et de bases organiques, il nous a semblé intéressant de tenter la préparation des iodures doubles d'autres métaux tétravalents.

Essais de préparation d'un titani-iodure de rubidium. — Le tétraiodure de titane était préparé par l'action de l'iode sur du titane métallique, dû à l'obligeance de M. Billy. On distillait le produit obtenu un peu au-dessus de 360 degrés pour le séparer des traces d'iodure ferreux formé.

Cet iodure était dissous dans de l'acide iodhydrique incolore; on ajoutait une solution d'iodure de rubidium, dans la proportion de deux molécules pour une molécule de I^4Ti . Le produit était concentré à froid sur de la soude caustique.

On obtenait un résidu qui, examiné au microscope apparaissait comme composé d'un mélange d'iodure de rubidium et d'un oxyiodure de titane.

Au cours de la concentration de la solution, on pouvait observer la cristallisation d'iodure de rubidium.

Des essais avec l'iodure de potassium et des bases organiques (pyridine, aniline) n'ont donné aucun résultat.

Oxyiodure de titane. — Si on dissout dans l'acide iodhydrique incolore du tétraiodure de titane et

qu'on concentre dans un dessiccateur à soude caustique, on voit se déposer des cristaux d'aspect rhomboïdal. Ces cristaux ont été recueillis et lavés à l'éther anhydre afin d'enlever l'excès d'iode, puis séchés sur l'acide sulfurique ; ils se présentent sous forme de rhomboèdres brillants. Ils sont très hygroscopiques et s'altèrent très facilement en laissant dégager de l'iode. Leur analyse a donné :

	Calculé pour $\text{Ti}(\text{OH})^3\text{I}, 2\text{H}^2\text{O}$	
I %.....	51,00	48,47
Ti.....	18,08	18,32

Ces résultats les rapprochent de la formule :

$\text{Ti}(\text{OH})^3\text{I}, 2\text{H}^2\text{O}$, analogue à $\text{Ti}(\text{OH})^3\text{Cl}, 2\text{H}^2\text{O}$ préparé par M. V. Auger.

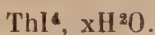
Essais avec l'iodure de zirconium. — Nous avons préparé de l'oxyiodure de zirconium correspondant à la formule $\text{ZrOI}^2, 8\text{H}^2\text{O}$, en dissolvant, à l'ébullition, dans de l'acide iodhydrique blanc, de l'hydrate de zirconium. La solution filtrée sur amiante était concentrée sous pression réduite, en chauffant au bain-marie et faisant passer un lent courant de gaz carbonique sec. On desséchait finalement dans une cloche sur SO^4H^2 ou KOH.

Ce produit se présente sous forme d'aiguilles incolores, qu'on lave à l'éther anhydre pour enlever les traces d'iode ; on sèche à nouveau sur SO^4H^2 ou KOH. Si on dissout l'oxyiodure ainsi préparé dans un minimum d'acide iodhydrique et qu'on ajoute une solution d'iodure de rubidium ou d'iodure de potassium dans la proportion de deux molécules pour une molécule d'oxyiodure, on obtient une solution limpide qui, concentrée sur la potasse, laisse cristalliser l'iodure de Rb ou de K. Quand le produit est évaporé à sec, l'examen microscopique révèle la présence de deux sortes de cristaux : des

cristaux d'iodure alcalin et des cristaux d'oxyiodure de zirconium. Ce mélange se dissout dans quelques gouttes d'eau, si on évapore la solution obtenue à 35-40°, on régénère le même mélange. En employant l'alcool comme dissolvant on obtient des résultats identiques.

L'emploi de la pyridine en solution iodhydrique et alcoolique éthérée a donné aussi des résultats négatifs : on obtient un mélange de periodure de pyridine et d'oxyiodure de zirconium.

Essais avec le tétraiodure de thorium :



On connaît un certain nombre de chlorures doubles du thorium et des métaux alcalins. Nous avons cherché à préparer les iodures correspondants. Le tétraiodure de thorium était obtenu en dissolvant de l'hydrate de thorium dans de l'acide iodhydrique blanc. Les aiguilles incolores obtenues, très hygroscopiques, se prennent au bout de quelque temps en une masse gélatineuse. En opérant comme pour l'oxyiodure de zirconium en solution iodhydrique ou alcoolique, nous avons obtenu avec IRb ou IK un mélange de cristaux de $\text{ThI}_4, x\text{H}^2\text{O}$ et d'iodure alcalin.

Les bases organiques n'ont pas non plus donné de complexes :

Essais avec le tétrachlorure de cérium. — L'iodure cérique n'existant pas, nous avons essayé de préparer des cérichlorures.

Préparation du chlorure cérique. — On part suivant Koppel (1) de nitrate céreux que l'on dissout dans une grande quantité d'eau ; on précipite l'hydrate cérique à l'ébullition par une solution d'hypobromite de soude fraîchement préparé. On filtre et lave à l'eau à froid, pour éliminer les sels de sodium ; on sèche à l'étuve à 103° et calcine.

1. Koppel, *Z. Anorg. chem.*, 18, 303, 1898.

Dix grammes du CeO^2 ainsi obtenu sont mis en suspension dans 150 centimètres cubes d'alcool absolu. On sature le mélange à reflux par HCl gazeux, dans un flacon bouché à l'émeri et agite mécaniquement ; on obtient ainsi une solution jaune brun, ou rouge orangé.

A cette liqueur on ajoute du ClRb dissous dans un minimum d'eau distillée. Il se produit un précipité jaune-brun, bien cristallisé en hexagones déformés aux extrémités. Ce produit est très instable ; si on essaie de le filtrer et de laver à l'alcool absolu pour enlever la solution mère, on obtient une solution colorée et un composé blanc de CeCl^3 et de ClRb . Le composé jaune-brun, une fois sorti de l'eau-mère, s'altère très rapidement.

Chlorure cérique et chlorure de tétraméthylarsonium. — Le chlorure de tétraméthylarsonium était préparé en partant d'une solution aqueuse de $\text{I}(\text{CH}^3)^4\text{As}$ dont on précipite l'iode par Ag^2O ; la solution filtrée est acidulée par HCl puis on l'évapore au bain-marie à sec. Si on ajoute la solution alcoolique de ce produit à la solution alcoolique de chlorure cérique on obtient immédiatement un précipité jaune. On essore et lave à l'alcool absolu. On sèche sur plaque poreuse, puis dans un dessiccateur à vide contenant de l'acide sulfurique.

Ce sel est jaune d'or, il est stable pendant plusieurs jours. Pendant le lavage à l'alcool absolu, la surface du précipité devient plus foncée ; l'alcool qui passe est à peine jaunâtre.

Le cérium a été dosé comme CeO^2 , par précipitation par l'ammoniaque et calcination, le chlore au sulfocyanate.

	Trouvé %	Calculé pour $\text{CeCl}^6 [(\text{CH}^3)^4\text{As}]^2$
Ce.....	32,68	34,14
Cl.....	24,92	22,47

Les résultats d'analyse montrent que le composé n'est pas bien défini, mais que sa composition se rapproche de $\text{CeCl}^6[(\text{CH}^3)_4\text{As}]^2$.

Aniline et chlorure cérique. — Si on mélange une solution alcoolique de chlorhydrate d'aniline à une solution alcoolique de chlorure cérique, il se forme un précipité jaune, en aiguilles prismatiques, ce composé bleuit à l'air et s'altère rapidement. On n'a pas même pu l'essorer et le sécher. Il a donc été impossible de l'analyser.

Conclusions. — Parmi les halogénures tétravalents du sous-groupe titane-zirconium, c'est évidemment le cérium qui se rapproche le plus de l'étain, par son aptitude à fournir des complexes ; ce qui ne permet pas ici d'obtenir des résultats parfaits, c'est la tendance des composés cériques à passer à l'état céreux par perte de l'halogène. Ce dernier se dégage simplement dans le cas des complexes à sels métalliques, et le chlore se porte sur la molécule hydrocarbonée dans le cas des complexes avec les bases organiques.

CHAPITRE III

COMPLEXES DE L'IODURE STANNEUX

Il était intéressant de mettre en parallèle les sels doubles de l'iodure stannique avec ceux de l'iodure stanneux ; dans ces derniers, l'étain n'étant relié qu'à deux atomes d'iode, doit donner des complexes plus stables. On en avait d'ailleurs préparé déjà un certain nombre.

Comme le montre la bibliographie citée dans notre introduction, il existe des doutes sur leurs compositions ; ils correspondent certainement à plusieurs types ; en outre, ceux de Cs et de Rb n'avaient pas été préparés, et ces sels nous intéressaient tout particulièrement, car nous désirions les comparer aux sels stanniques correspondants.

Sels complexes de l'iodure stanneux. — Le potassium et l'ammonium fournissent, avec les halogénures stanneux, des sels complexes appartenant aux types : $\text{Sn (Hal)}^3 \text{Me, H}^2\text{O}$ et $\text{Sn (Hal)}^4 \text{Me}^2, 2 \text{H}^2\text{O}$.

En étudiant les sels de rubidium et de césium nous avons obtenu des complexes qui ne cadrent pas avec ceux qui ont déjà été obtenus.

Stanno-iodures de rubidium. — Si l'on ajoute de l'iodure stanneux pulvérisé à une solution tiède de IRb acidulée par IH, on obtient une liqueur qui brunit rapidement à l'air en s'oxydant et qui dépose des cristaux rouges de I^4Sn ; on évite l'oxydation en maintenant, dans le vase fermé, un morceau de papier

d'étain qui réduit le tétraiodure, éventuellement formé au contact de l'air.

Par refroidissement de la solution jaune pâle, on peut obtenir des produits différents, suivant le rapport de l'étain au rubidium. Avec un excès de IRb, il se dépose à froid de longues aiguilles jaunes, en tout semblables au stanno-iodure de potassium.

Après essorage et séchage sur plaque poreuse, on trouve à l'analyse la formule SnI^3Rb .

	Trouvé	Calculé
I pour 100.....	64,87	65,12
Sn —	20,50	20,34
Rb —	14,63	14,52

Si l'on sature la solution de IRb avec I^2Sn , à refus et à chaud on obtient, dès que la température s'abaisse, un précipité jaune orangé formé de cristaux cubiques microscopiques, qu'on sépare de l'eau mère avant que le refroidissement ne soit terminé, et qu'on sèche sur plaque poreuse. A l'analyse, il correspond à la formule $\text{Sn}^2\text{I}^5\text{Rb}$.

	Trouvé	Calculé
I pour 100.....	65,83	66,28
Sn —	25,21	24,84
Rb —	8,96	8,88

Stanno-iodures de cœsium. — En opérant de la même manière avec ICs, nous avons obtenu des aiguilles jaunes de SnI^3Cs .

	Trouvé	Calculé
I pour 100.....	59,88	60,19
Sn —	19,00	18,80
Cs —	21,12	21,01

des cristaux cubiques jaune orangé formés de SnI^3Cs .

	Trouvé	Calculé
I pour 100.....	62,83	63,12
Sn —	23,83	23,63
Cs —	13,30	13,23

Ces sels, relativement stables à l'état sec, s'oxydent à l'air plus ou moins rapidement, et noircissent en donnant lieu à la formation partielle d'iodostannate SnI^6M^2 .

Sels de l'iodure stanneux avec des bases organiques. — Stanno-iodure de tétraméthylammonium $\text{SnI}^3\text{N}(\text{CH}^3)^4$. — On mélange molécules égales de I^2Sn et $\text{I.N}(\text{CH}^3)^4$ et on amène ces sels à l'état dissous en présence d'un excès d'acide iodhydrique en solution incolore, puis on chauffe le mélange, en l'additionnant peu à peu d'acide chlorhydrique pour compléter la solution. La liqueur obtenue est jaune foncé, et pour éviter la formation d'iodure stannique, on ajoute quelques parcelles d'étain métallique en feuilles et on laisse refroidir en vase clos. Par refroidissement on obtient des aiguilles prismatiques jaunes du sel complexe. On essore les cristaux à la trompe, puis on les sèche sur plaque poreuse en enlevant le plus possible d'eau-mère. L'analyse a fourni :

	Trouvé	Calculé pour $\text{SnI}^3\text{N}(\text{CH}^3)^4$
I pour 100.....	66,27	66,40
Sn —	21,06	20,73

Ce sel s'altère assez rapidement à l'air, surtout lorsqu'il contient des traces d'eau-mère, il s'oxyde en noircissant par suite de la formation d'une petite quantité de $\text{SnI}^6[\text{N}(\text{CH}^3)^4]^2$.

On a préparé de même le stanno-iodure de tétraméthylarsonium $\text{SnI}^3\text{As}(\text{CH}^3)^4$, qui cristallise aussi en

aiguilles jaunes ; toutefois on ne peut pas, comme dans le cas précédent, décolorer la solution au papier d'étain parce que le métal réduit le sel d'arsonium avec dépôt d'arsenic amorphe brun. Le sel a fourni à l'analyse :

	Trouvé	Calculé pour $\text{SnI}^3\text{As}(\text{CH}^3)^4$
I pour 100.....	59,80	60,00
Sn —	18,85	18,74

En opérant avec l'iodhydrate d'aniline, on obtient facilement le stanno-iodure d'aniline $\text{SnI}^3\text{NH}^3\text{C}^6\text{H}^5$, en aiguilles jaunes. L'analyse de ce sel a donné :

	Trouvé	Calculé pour $\text{SnI}^3\text{NH}^3\text{C}^6\text{H}^5$
I pour 100.....	63,80	64,14
Sn —	20,40	20,03

L'iodhydrate de pyridine fournit un sel en tout semblable au précédent : le stanno-iodure de pyridine $\text{SnI}^3\text{NHC}^5\text{H}^5$.

Ce sel contient :

	Trouvé	Calculé pour $\text{SnI}^3\text{NCH}^5\text{H}^5$
I pour 100.....	63,45	63,69
Sn —	20,83	20,51

On voit que les complexes obtenus avec les bases organiques sont tous du même type : SnI^3BH ; ce résultat montre l'analogie de composition avec les sels de potassium et d'ammonium.

Le rubidium et le césium présentent encore ici un comportement différent : en effet s'ils se relient par les complexes SnI^3Cs et SnI^3Rb aux autres métaux, ils s'en écartent d'autre part par la formation de sels d'un type différent, 2 SnI^4 . CsI et 2 SnI^2RbI .

La polyvalence de ces éléments nous permet encore

ici de proposer une formule qui les relie à l'étain, et comme ce dernier n'est pas saturé par l'iode, cette liaison aurait lieu directement suivant le schéma :

La coloration n'est plus ici foncée comme dans les sels stanniques, car le métal n'y apparaît plus à l'état de periodure.



CHAPITRE IV

RECHERCHES SUR LE CHLORO-IODURE LE BROMO-IODURE ET LE CHLORO-BROMURE STANNEUX

MM. Young et Maxwell (1) ont obtenu, en faisant agir l'iode sur le chlorure stanneux en solution chlorhydrique, des produits cristallisés de couleur orangée ou jaune suivant la composition du mélange. Les analyses leur ont montré que la proportion des halogènes Cl et I était très variable, et les auteurs ont conclu à un mélange de Cl^2Sn et I^2Sn en cristaux isomorphes.

Ils opéraient de la manière suivante : une solution d'étain dans ClH contenant environ 0 gr. 7 au centimètre cube de Cl^2Sn était additionnée de quantités variables d'iode ou inversement. Ainsi on a fait des essais avec 10 grammes d'iode et : 10, 12, 14, 17, 22, 26, 30, 34, 38, 42, 50 centimètres cubes de Cl^2Sn . Les premiers essais donnaient des aiguilles rouges de I^2Sn : dans d'autres il commençait à se déposer des aiguilles rouges qui tournaient à l'orangé-jaune. Dans les derniers essais les aiguilles étaient presque blanches et ne passaient pas d'abord au rouge.

Les analyses de portions à teneur variable en Cl^2Sn ont donné :

1. S. W Young et A. Maxwell, *Journ. amer. ch. Soc.*, 19, 1897, p. 545.

I % Série A : rouge.....	42
— B : rouge-orangé.....	23
— C : jaune blanc.....	8,5
— D : id.	1,73

Les cristaux déposés tout d'abord (fond du tube) contenaient plus d'iode que les derniers déposés.

Cristaux rouges 1 %, 40-40-40-19 haut
— 43-41-41 fond

Les cristaux rouges de I^2Sn contenaient de 5 à 10 % de Cl^2Sn .

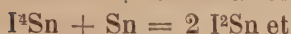
La transformation du rouge en jaune était accompagnée d'une notable différence de composition. Ainsi la série B jaune donnait 34 % de Cl^2Sn à 42 % de Cl^2Sn , tandis que la série rouge n'avait que 10 % de Cl^2Sn . Les auteurs d'après ces données concluaient qu'on avait affaire à une série de cristaux mélangés isomorphes de Cl^2Sn et I^2Sn .

Les solutions de MM. Young et Maxwell n'étaient pas réduites par l'étain ; elles contenaient des quantités variables de produits stanniques proportionnelles à l'iode mis en œuvre.

Nous avons repris cette étude en opérant d'une façon plus logique, en évitant par l'emploi de solutions entièrement réduites, la présence de sels d'étain tétravalents qui ne pouvait qu'embrouiller un sujet déjà suffisamment compliqué. Nous nous sommes mis d'autre part dans des conditions d'acidité telles que l'hydrolyse fut entièrement évitée.

Aussi les résultats obtenus diffèrent-ils complètement de ceux obtenus par ces auteurs et permettent-ils des conclusions fort nettes.

Chloro-iodure stanneux ClI^2Sn . — En dissolvant de l'iode dans une solution de Cl^2Sn et ClH , on obtient une liqueur rouge qui a été réduite en ajoutant de l'étain en feuilles en excès. Les réactions sont :



La solution chaude est jaune paille ; par refroidissement elle laisse déposer des cristaux formés de longues aiguilles ou prismes allongés qui ont été essorés d'abord par filtration au vide, puis compression sur plaque poreuse, et enfin dans le dessiccateur à vide sulfurique.

Le produit s'altère rapidement à l'air humide ; sous l'influence d'un peu d'eau mère iodhydrique et de l'oxygène de l'air il fournit de l'oxyiodure stannique et rougit en se liquéfiant en partie.

Suivant que la solution primitive contient plus ou moins de I^4Sn , les phénomènes de cristallisation sont différents : avec une quantité suffisante de l'iodure les premiers cristaux qui se déposent sont rouges, et formés d'iodure stanneux ; à froid, ils réagissent avec leur eau-mère et se transforment lentement en cristaux blancs de chloro-iodure, sans qu'on puisse noter un intermédiaire entre la couleur rouge primitive et celle du chloro-iodure. Avec un grand excès de Cl^2Sn les cristaux déposés sont incolores d'emblée et ne paraissent jaunes que parce qu'ils se déposent dans une eau-mère ayant cette coloration.

Ce phénomène est absolument net, et l'on peut voir des cristaux rouges qui se laissent envahir par le sel mixte blanc et présentent une partie entièrement rouge contiguë à la partie blanche sans aucune nuance intermédiaire ; on peut comparer ce phénomène à celui de la transformation de l'iodure jaune de mercure en iodure rouge.

L'analyse des cristaux nous a donné :

	Cristaux	Calculée pour ClI^2Sn
Sn pour 100.....	42,63	42,28
I —	44,87	45,12
Cl —	12,50	12,60

Quelques auteurs ont signalé l'existence de complexes chloro-bromo, chloro-iodo et bromo-iodostanniques définis, c'est ainsi que Ladenburg d'une part, Besson d'autre part ont annoncé avoir isolé SnCl^3Br , SnCl^2Br^2 , SnClBr^3 . Lenormand aurait obtenu SnClI^3 , SnCl^2I^2 , SnClI^3 , SnBr^3I , SnBr^2I^2 , SnBrI^3 . M. V. Auger a montré que ces corps n'avaient pas de point de fusion fixe et que la courbe d'analyse thermique des mélanges de SnI^4 et de Br^4Sn ne présentait aucun point singulier.

Il est donc très facile de se tromper ici, et des vérifications sont nécessaires. Deux procédés permettent de lever le doute, ce sont l'analyse de la composition de l'eau-mère et l'analyse thermique.

Pour s'assurer que la composition des cristaux ne dépend pas de celle de l'eau-mère, on a analysé cette dernière.

L'analyse de l'eau mère nous a donné :

	Eau-mère	Acidité totale calculée en ClI^2
Sn pour 100.....	23,35	17,84
I —	3,60	
Cl —	1,71	

Le rapport $\text{I}^2\text{Sn}-\text{Cl}^2\text{Sn}$ est le suivant :

$$\text{Sn} : \text{I}^2 = 1 : 0,06 \quad \text{Sn} : \text{Cl}^2 = 1 : 1,05.$$

On voit que l'eau-mère est constituée presque exclusivement par du Cl^2Sn et contient environ 15 mol. de ce sel pour 1 mol. de I^2Sn .

S'il restait des doutes au sujet de l'existence de ClI^2Sn

pur l'analyse thermique les enlèverait. Pour cette analyse, nous nous sommes servi de I^2Sn et Cl^2Sn anhydres dont le premier fond à 320 degrés et le second à 250 degrés.

Préparation de l'iodure stanneux anhydre. — Personne le préparait par action directe de l'iode sur l'étain en tube scellé, il brisait le tube après refroidissement, et distillait SnI^2 formé.

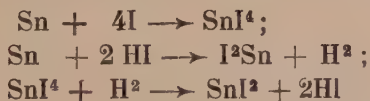
Nous avons obtenu I^2Sn au moyen de trois méthodes différentes :

1° Par action de Cl^2Sn sur IK en solution concentrée ; le précipité est recueilli et séché entre des doubles de papier filtre.

2° D'après M. Freundler, on dissout dans un peu d'eau 1 molécule de Cl^2Sn fraîchement préparé ; la solution claire est traitée par 2 molécules de NaI dissous dans un peu d'eau ; on ajoute $1/2$ mol. de HCl pur, chauffé au bain-marie, laisse refroidir, essore à la trompe et sèche entre des doubles de papier filtre. Le produit doit être distillé suivant le mode opératoire qui sera indiqué plus loin ;

3° *Par action de l'iode sur l'étain en présence d'acide iodhydrique.* — On fait agir une partie de Sn en poudre ou en feuilles sur 2 parties d'iode en présence d'acide iodhydrique. L'étain doit être en excès pour éviter la formation d'iodure stannique.

Les réactions sont probablement les suivantes :



Le processus est, en réalité, un peu plus compliqué : l'iodure stannique ne se réduit bien qu'en présence de l'acide iodhydrique fortement concentré ; il doit se

former un acide iodostannique soluble peu stable qui sert d'intermédiaire pour le passage du métal de l'état stannique à l'état stanneux.

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon de Pyrex de 200 centimètres cubes on met l'étain humecté avec un peu d'acide iodhydrique ; on ajoute l'iode petit à petit en chauffant légèrement. On bouche au moyen d'un bouchon de liège traversé par un tube effilé destiné à empêcher l'action de l'air ; on chauffe jusqu'à ébullition ; on laisse refroidir ; I^2Sn recueilli est ensuite distillé dans une cornue tubulée de Pyrex, l'iodure stanneux passant à la température de ramollissement du verre ordinaire.

Pendant la distillation, on fait passer dans la cornue un courant de CO^2 pour éviter l'action de l'air.

Préparation du chlorure stanneux anhydre. — Le chlorure stanneux anhydre était préparé comme suit :

On met dans un ballon de Pyrex 50 grammes de chlorure hydraté $Cl^2Sn, 2 H^2O$ fraîchement préparé ; chauffe au bain d'air en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique bien sec. Il faut dépasser la température de 250 degrés, point de fusion de Cl^2Sn . Quand tout le chlorure est fondu on le verse dans une capsule de porcelaine préalablement chauffée ; le produit obtenu qui ne contient pas de Cl^4Sn , est conservé dans un flacon bien bouché.

Points de fusion commençante des mélanges I^2Sn — Cl^2Sn . Tous les points de fusion de mélanges des deux sels ont été pris sous une atmosphère de CO^2 bien sec dans un tube à essai en Pyrex qui plongeait dans un bain de NO^3K et NO^3Na .

I^2Sn	+	Cl^2Sn (en molécules)	P.F.
88,03	+	11,95	283°
75,00	+	25,00	244°
65,10	+	34,90	246°
56,74	+	43,20	233°
50,00	+	50,00	257°
45,00	+	55,00	236°
40,60	+	59,40	235° ⁸⁵
35,00	+	65,00	233°
33,73	+	66,25	252°
30,77	+	69,23	249°
27,50	+	72,57	246°
24,30	+	75,70	241°
22,76	+	77,24	238°
20,00	+	80,00	233°
15,87	+	84,13	227°
13,80	+	86,20	224°
10,00	+	90,00	218°
7,76	+	92,24	221°
3,70	+	96,30	233°

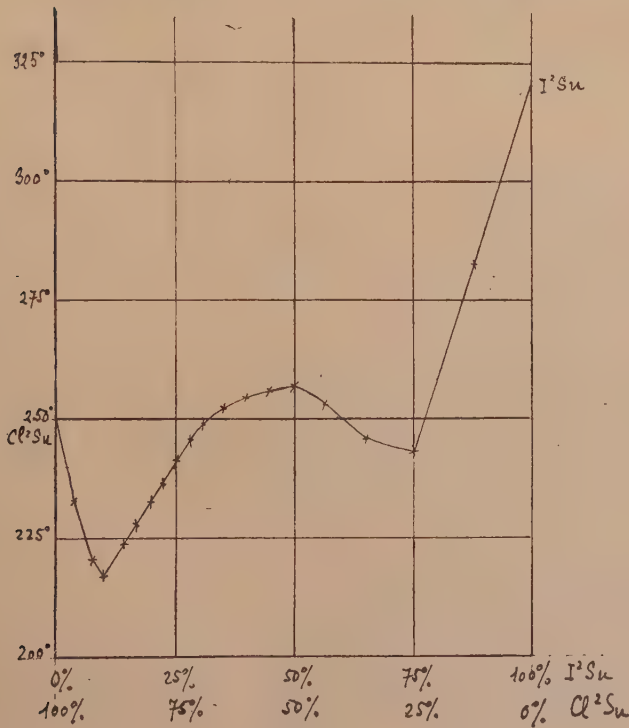


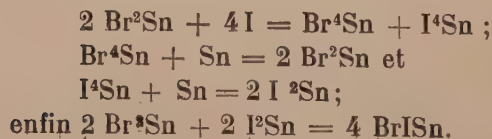
Fig. 1

En effet si on examine la courbe n° 1 en partant de 100 0/0 de I^2Sn on trouve un premier eutectique à 244 degrés, contenant 50 molécules de I^2Sn rouge, à froid : le P.F. monte ensuite à 257 degrés, lorsque les deux sels sont à molécules égales, et redescend à 218 degrés, second eutectique à 80 molécules de Cl^2Sn ; il remonte à 250 degrés pour Cl^2Sn pur. La couleur des mélanges est rouge brun à chaud, mais à froid elle est jaune pâle verdâtre dès qu'on a dépassé le premier eutectique. Il n'y a donc aucun doute sur l'existence du composé défini ClISn .

La forme de la courbe à 257 degrés nous montre que ClISn est déjà dissocié partiellement : c'est donc seulement à une température plus basse que pourra se trouver son champ d'existence.

Les expériences faites par voie humide s'interprètent dès lors facilement ; dans la solution chaude cristallise le biiodure en présence d'une eau mère fortement chlorurée ; les conditions d'existence du chloroiodure sont réalisées, mais sa formation est retardée par une sorte de sursaturation du solide, et l'attaque du biiodure cristallisé ne se fait qu'avec lenteur, mais a lieu jusqu'à sa destruction totale.

Bromo-iodure stanneux BrISn . — On obtient une solution de ce sel en réduisant par de la feuille d'étain une solution aqueuse de Br^4Sn et BrH , additionnée d'iode, selon la méthode précédemment décrite. Les réactions sont :



Comme dans le cas précédent, on obtient suivant les proportions d'iodure et de bromure, tantôt une cristallisation d'iodure, tantôt des cristaux aiguillés jaune pâle de bromo-iodure, qui ont été essorés d'abord par filtration au vide, puis compression sur plaque poreuse, et enfin dans le dessiccateur à vide sulfurique. L'analyse de diverses récoltes de ce sel jaune, a montré qu'on n'avait pas affaire à un sel mixte pur, mais à des solutions solides d'iodure dans le bromo-iodure.

Exemple : Cristaux Calculé pour BrI₂Sn

Sn pour 100...	36,	36,31
I — ...	42,4	38,95
Br — ...	21,6	24,54

Eau-mère Acidité totale calculée en BrH

I pour 100....	7,4	28,48
Br —	22,9	
Sn —	11,6	

Le rapport Sn : I² = 1 : 0,33.
 Sn : Br² = 1 : 1,45.

On voit que l'eau-mère contient beaucoup plus de bromure que d'iodure stanneux (environ 4 molécules de SnBr² pour une de SnI²).

L'analyse d'une autre préparation a donné :

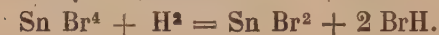
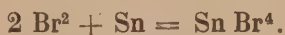
Trouvé Calculé pour BrI₂Sn

I pour 100...	39,99	38,95
Sn —	36,70	36,31
Br — ...	23,31	24,54

Devant ces résultats, il nous a semblé nécessaire de procéder à l'analyse thermique des mélanges Sn I^2 , Sn Br^2 .

Préparation du bromure stanneux anhydre. — On met dans un flacon de l'étain en feuilles minces coupé en petits morceaux ; le métal est humecté par de l'acide bromhydrique ; on verse ensuite du brome sec avec un tube à brome dont l'extrémité est très effilée. On fait bouillir au réfrigérant ascendant jusqu'à ce que l'étain mis en excès refuse de se dissoudre.

Il se forme du bromure stannique Br^4Sn qui par l'intermédiaire de BrH est réduit au moyen de l'étain en excès, selon le processus suivant :



identique à celui relatif à la préparation de l'iodure stanneux ; en effet, nous avons contrôlé que cette réaction n'a lieu qu'en présence d'acide bromhydrique.

On laisse ensuite refroidir la masse, qui est dissoute dans de l'eau acidulée par de l'acide bromhydrique ; la solution est filtrée pour éliminer l'excès d'étain. Le filtrat est chauffé au bain d'air à une température supérieure à 215° degrés (point de fusion du bromure stanneux), dans une fiole de pyrex traversée par un courant de gaz bromhydrique sec. La masse fondue était traitée comme celle de chlorure stanneux.

Analyse thermique : on opère comme précédemment.

1^2 Sn	$+ \text{Br}^2 \text{ Sn}$ (en molécules)	P.F.
92,24	+ 7,76	296°
85,58	+ 14,42	285°
80,33	+ 19,65	275°
73,11	+ 26,89	261°
67,02	+ 32,98	250°
62,50	+ 37,50	240°
57,52	+ 42,48	240°
54,43	+ 45,57	240°
49,88	+ 50,12	240°
47,23	+ 52,77	240°
45,20	+ 54,80	240°
42,79	+ 57,21	240°
40,65	+ 59,35	239°5
38,85	+ 61,15	239°
37,15	+ 62,85	238°5
35,09	+ 64,91	238°
32,66	+ 67,34	237°5
30,48	+ 69,52	236°5
27,64	+ 72,36	235°2
22,89	+ 77,11	232°2
16,52	+ 83,48	230°
11,24	+ 88,76	227°8
5,49	+ 94,51	226°

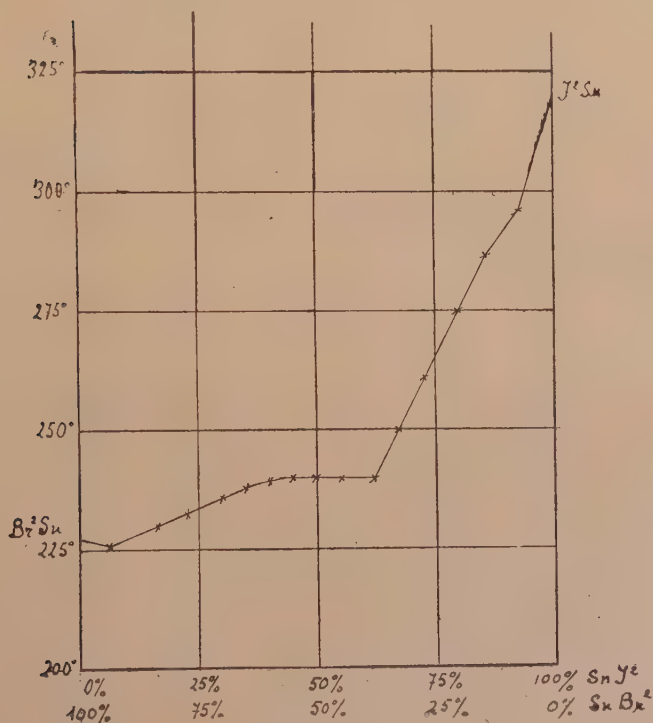


Fig. 2

L'analyse thermique des mélanges de Br^2Sn et I^2Sn a confirmé l'existence de cristaux mixtes avec tendance à la formation du sel BrI^2Sn ; en effet, en débutant à $226^{\circ}7$, P. F. du bromure, on observe (voir courbe n° 2), par addition d'iodure un abaissement presque insensible, jusqu'à 226 degrés puis une montée lente du P. F. jusqu'à 240 degrés avec 42 mol. 8 d'iodure et un plateau s'étendant jusqu'à 62 mol. 5 d'iodure ; le P. F. monte à nouveau lentement pour atteindre 320 degrés, P. F. de l'iodure pur.

Chloro-bromure stanneux ClBr^2Sn . — Par voie humide, il a été jusqu'ici impossible d'obtenir des résultats nets, principalement à cause de la très grande solubilité des composants.

Analyse thermique

$\text{Cl}^2\text{Sn} + \text{Br}^2\text{Sn}$ (en molécules)	P. F.
91,95 + 8,05.....	241°
86,82 + 13,18.....	239°7
81,78 + 18,22.....	238°5
77,04 + 22,96.....	237°5
72,59 + 27,41.....	236°7
68,36 + 31,64.....	236°
63,03 + 34,97.....	235°1
62,58 + 37,42.....	234°7
59,49 + 40,51.....	234°
56,25 + 43,75.....	233°
54,08 + 45,92.....	232°
50,58 + 49,42.....	230°5
47,12 + 52,88.....	229°5
44,14 + 55,86.....	228°
39,66 + 60,34.....	226°
32,88 + 67,12.....	222°
25,30 + 74,70.....	217°
18,99 + 81,01.....	213°
10,18 + 89,82.....	218°

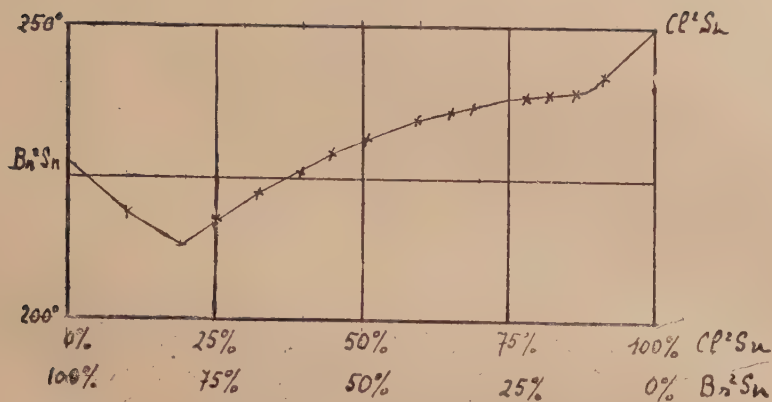


Fig 3

Par voie sèche on observé qu'en partant de Br^2Sn , (P. F. 226°7) l'addition de Cl^2Sn provoque un abaissement du P. F. jusqu'à formation d'un eutectique (P. F. 213 degrés), avec 62 mol. 8 de Br^2Sn ; aussitôt ce point passé, et par addition de Cl^2Sn , on obtient un mélange qui se gonfle fortement au moment de la cristallisation et provoque la rupture du vase ; la température du P. F. monte alors régulièrement jusqu'à 250 degrés P. F. du Cl^2Sn pur. Il semble donc qu'il n'y ait pas de composé mixte stable, mais il reste à expliquer le phénomène curieux de la dilatation considérable du mélange au voisinage de la composition eutectique (voir courbe n° 3).

Si nous remarquons que cette dilatation se produit brusquement à la composition 74,7 % de Br^2Sn et 25,3 % de Cl^2Sn en molécules, nous admettrons comme démontrée l'existence d'un composé inattendu, de la formule $\text{Cl}^2\text{Sn}, 3 \text{Br}^2\text{Sn}$ ou plus simplement ClBr^3Sn^2 .

DEUXIÈME PARTIE

DOUBLES DÉCOMPOSITION ENTRE LES HALOGÉNURES D'ÉTAIN, ARSENIC, ANTI- MOINE, BISMUTH, PHOSPHORE, SILICIUM, TITANE, ETC.

P. Walden (1) a constaté que lorsqu'on cherche à déterminer le poids moléculaire de I^4Sn dans Br^3As , les résultats obtenus montrent qu'il se produit une réaction augmentant le nombre des molécules.

Ce chimiste a émis différentes hypothèses : selon lui il peut y avoir soit ionisation de I^4Sn , soit dissociation (en I^2 et SnI^2), soit double décomposition avec formation de Br^4Sn et de I^3As .

Nous avons cherché à isoler les produits fournis pour savoir laquelle de ces hypothèses est la vraie.

Les premiers essais ont montré qu'il ne saurait s'agir d'une dissociation qui aurait libéré de l'iode immédiatement reconnaissable à sa couleur. D'autre part on peut réunir les deux autres possibilités en admettant une ionisation réciproque suivie d'une double décomposition. Ce dernier phénomène doit toutefois être total, c'est-à-dire se poursuivre dans la molécule jusqu'au remplacement de 4 I de I^4Sn par Br, car une étude de V. Auger (2) a montré qu'il n'existe pas de composés halogénés mixtes de l'étain tels que $I^x Br^{4-x}Sn$.

1. P. Walden *Zeitschr. f. Anorg. chem.*, 29, 1902, p. 371.

2. V. Auger, *Compte rendu*, 149, 1909. p. 860.

La réaction devient ainsi :



Les points d'ébullition de ces corps étant respectivement de 201 degrés pour Br^4Sn , de 394-414 degrés pour I^3As , il suffirait comme vérification d'une distillation fractionnée, qui sépare facilement les produits. On a opéré comme suit :

Le mélange des substances est chauffé dans un petit ballon à distiller, placé dans un bain de nitrates alcalins fondus ; pour éviter l'action de l'air on opère dans un courant de CO^2 sec. On recueille d'abord la portion qui passe de 220 degrés à 240 degrés, puis celle qui passe au-dessus jusqu'à 310 degrés. Les deux distillats déposent des cristaux qui ont été isolés et analysés ; la composition des cristaux de la première portion était la suivante :

	Pour 100	Calculé pour I^3As
As	17,18	16,44
I.....	74,90	83,50
Sn	1,82	»
Br	6,4	»

La partie liquide était formée par le bromure stannique qu'on a identifié par son point d'ébullition. La portion de queue a cristallisé sans fournir de partie liquide, et sa composition était celle de I^3As contenant 2,48 % de Br provenant d'un peu de Br^4Sn .

La double décomposition peut être considérée comme étant très avancée dans le sens $\rightarrow$ mais toutefois incomplète.

Il était à prévoir que ce genre de réaction ne serait pas spécial aux deux composés précédents ; il était intéressant d'autre part de comparer entre eux au point de vue du sens des doubles décompositions et de leur facilité, les différents halogénures des métaux et des métalloïdes trivalents et tétravalents.

C'est pourquoi nous avons étudié les réactions de l'iodure stannique sur les chlorures et bromures de quelques éléments trivalents; cette étude nous a amené à des conclusions relatives au caractère métallique plus ou moins accentué de ces éléments et à leur comportement vis-à-vis des différents halogènes; nous avons vérifié ces conclusions par l'action d'un trichlorure de métalloïde, le phosphore en l'espèce, sur différents halogénures métalloïdiques et métalliques. En fin de compte, nous avons examiné les réactions des halogénures d'éléments tétravalents entre eux.

ACTION DES CHLORURES ET BROMURES D'ÉLÉMENTS TRIVALENTS SUR L'IODURE STANNIQUE

Trichlorure d'arsenic et iodure stannique. —
En opérant comme précédemment selon la réaction :



on obtient une portion de tête passant entre 115-134 degrés formée d'un liquide fumant à l'air et coloré en violet par une trace d'iode : c'est du Cl^4Sn . Le résidu ne distille qu'à 345 degrés : c'est du I^3As . Un second essai effectué avec un excès de Cl^3As , en employant poids égaux des composés, a montré qu'il y avait environ 42 % de Cl^4Sn dans la première portion et 48 % de I^3As dans la seconde.

Triiodure d'arsenic et chlorure stannique. —
Pour contrôler si la réaction précédente est réversible, on a fait un essai en faisant agir I^3As sur Cl^4Sn , molécule à molécule. Le premier distillat entre, 128 et 138 degrés a donné un mélange contenant 54 % de Cl^3As et 46 % Cl^4Sn . Le deuxième distillat passant entre 280 et 350 degrés a fourni 62 % de I^4Sn et 38 % de AsI^3 . La

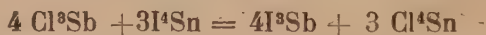
pesée des produits formés a montré que c'est I^4Sn qui prédomine : en effet, avec 9 gr. 12 de I^3As et 3 gr. 9 Cl^4Sn , on a isolé 7 gr. 25 de I^4Sn pur au lieu de 9 gr. 4 qui seraient formés si la réaction était totale.

Ces résultats montrent bien qu'il y a équilibre puisque la réaction a lieu dans les deux sens ; les petites différences proviennent d'une part de ce que nous n'avons pas attendu que l'équilibre soit atteint, d'autre part de ce que nous en changeons les conditions par la distillation.

Nous n'avons pas jugé nécessaire de réaliser la réaction inverse en ce qui concerne l'action du bromure d'arsenic sur l'iodure stannique ; étant donnés les résultats précédents, nous considérons comme acquis qu'on a affaire à une réaction réversible :



Trichlorure d'antimoine et iodure stannique. — En opérant avec les quantités théoriques, la réaction



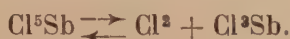
est portée dans le sens $\rightarrow$ et l'on isole facilement le Cl^3Sn formé ; toutefois elle n'est pas totale, car il distille en même temps Cl^3Sb dans la proportion d'environ 34 % dans la portion de tête.

Cette réaction va donc dans le sens de la formation de I^3Sb .

Pentachlorure d'antimoine et iodure stannique. — Il pouvait sembler intéressant de rechercher en passant, bien qu'une semblable réaction n'entre pas directement dans le cadre de ce travail, si le pentachlorure d'antimoine donne lieu à des décompositions analogues, (certains auteurs ont admis l'existence d'un pentaïodure d'antimoine). Comme il fallait s'y attendre, on observe une vive réaction des composants : il se dépose de l'iode formé d'après l'équation.



A douce température, en effet, $\text{Cl}^{\text{I}}\text{Sb}$ possède une légère tension de dissociation. On aura donc :



Le chlore libéré réagit sur $\text{I}^{\text{I}}\text{Sn}$ pour donner :



jusqu'à dissociation complète du pentachlorure. Le tri-chlorure ainsi formé donne lieu à la double décomposition précédemment étudiée.

Chlorure de bismuth et iodure stannique.—

La double décomposition est totale dans le sens de la formation de $\text{I}^{\text{III}}\text{Bi}$. On s'en est assuré en constatant que le système inverse, $\text{I}^{\text{III}}\text{Bi}$ et $\text{Cl}^{\text{IV}}\text{Sn}$ ne réagit absolument pas : on distille dans la première fraction tout le $\text{Cl}^{\text{IV}}\text{Sn}$ employé.

Il apparaît d'ores et déjà que le caractère métallique de l'élément relié au chlore ou au brome facilite l'échange avec l'iode de l'iodure stannique. Une preuve nous a été fournie par un élément à caractère métallique proprement dit : le plomb.

Chlorure de plomb et iodure stannique. —

Là encore la réaction est totale dans le sens de la formation de $\text{I}^{\text{II}}\text{Pb}$.

Le produit qui distille est composé de chlorure stannique, le résidu ne contient que de l'iodure de plomb.

Pour contrôler l'hypothèse précédemment émise, il y avait lieu d'essayer de réaliser des doubles décompositions avec le plus métalloïdique des éléments trivalentes ; ne pouvant employer ici l'azote, dont les halogénures sont instables, nous avons songé au phosphore.

Le point de départ a été le triiodure de phosphore que nous avons mis en présence de divers chlorures.

ACTION DU TRIIODURE DE PHOSPHORE SUR LES CHLORURES D'ÉLÉMENTS TRIVALENTS

Triiodure de phosphore et trichlorure d'arsenic. — On observe une vive réaction, accompagnée d'échauffement et d'ébullition du liquide formé. La première portion passe à 76 degrés (point d'ébullition de Cl^3P : 76-78 degrés). Elle est presque incolore, c'est du trichlorure de phosphore. Le résidu distillé entre 394 degrés et 414 degrés (point d'ébullition de I^3As : 394-414 degrés) était, après vérification, de l'iodure d'arsenic pur. On a recueilli 7 grammes de I^3As au lieu de 7 gr. 3, la réaction peut donc être considérée comme complète.

Trichlorure de phosphore et triiodure d'arsenic. — Ces deux corps ne réagissent absolument pas. On retrouve à la distillation la totalité du trichlorure de phosphore primitif.

Triiodure de phosphore et trichlorure d'antimoine. — En opérant avec les quantités théoriques, la réaction :



a lieu dans le sens $\longrightarrow$ et l'on isole facilement le Cl^3P formé. Le résidu après la séparation du Cl^3P ne distille qu'au-dessus de 400 degrés. C'est du I^3Sb pur, comme nous l'avons vérifié par ses propriétés chimiques et physiques. Le I^3Sb formé pesait 9 gr. 5 au lieu de 9 gr. 97 calculé. Là encore la réaction est totale dans le sens de la formation de I^3Sb .

Triiodure d'antimoine et trichlorure de phosphore. — La réaction inverse de la précédente essayée avec ces deux composés n'a pas lieu ; on retrouve à la distillation tout le trichlorure de phosphore mis en œuvre.

Triiodure de phosphore et chlorure de bismuth. — Ici, encore, la décomposition est totale dans le sens de la formation d'iodure de bismuth; on a obtenu à la distillation 4 gr. 7 de I^3Bi au lieu de 4 gr. 92.

Trichlorure de phosphore et iodure de bismuth. — Ce système, inverse du précédent, ne réagit pas.

Bien que le plomb ne soit pas un élément trivalent, nous avons pensé qu'il était intéressant d'étudier cette réaction à cause du caractère métallique prononcé de cet élément.

Chlorure de plomb et triiodure de phosphore. — Le chlorure de plomb est intégralement transformé en iodure (3 gr. 52 au lieu de 3 gr. 8).

Iodure de plomb et trichlorure de phosphore. — Cette réaction n'a pas lieu.

ACTION DU TRIIODURE DE PHOSPHORE SUR LES CHLORURES DES MÉTAUX TÉTRAVALENTS

Nous avons pensé, étant donné les doubles décompositions réalisées à partir de l'iodure stannique, qu'il y avait lieu de poursuivre l'étude entre halogénures d'éléments trivalents et tétravalents.

Triiodure de phosphore et chlorure stannique. — La réaction devait être :



On l'a vérifié comme suit: le mélange des substances, qui est accompagné d'un échauffement assez notable, donne un liquide rouge foncé; on le chauffe dans un petit ballon à distiller, sur un bain marie; pour éviter l'action de l'air et de l'humidité on opère dans un courant de CO^2 sec. On recueille d'abord la portion qui passe entre 76 et à 80 degrés, formée d'un liquide fu-

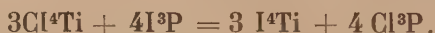
mant légèrement à l'air et coloré en violet par une trace d'iode: c'est du Cl^3P .

Le résidu ne distille qu'à 295-320 degrés: c'est du I^4Sn pur. La pesée du produit formé a donné 6 gr. 8 de I^4Sn pur au lieu de 7 gr. 2 correspondant à la quantité théorique. Cette petite différence provient de ce que notre essai n'était pas quantitatif. La réaction était totale dans le sens de la formation de I^4Sn . Après distillation de ce dernier, il restait au fond du ballon un résidu grisâtre insignifiant composé de phosphore rouge et de sous-oxydes de phosphore. Ce résidu s'est retrouvé dans tous nos essais suivants.

Il y avait lieu d'essayer la réaction inverse, c'est ce que nous avons fait.

Trichlorure de phosphore et iodure stannique. — Ces deux composés ne réagissent absolument pas l'un sur l'autre. On distille dans la première fraction tout le trichlorure de phosphore employé.

Triiodure de phosphore et tétrachlorure de titane. — La réaction, si elle avait lieu, devrait être :



En chauffant légèrement, on obtient un liquide rouge foncé; la première fraction distille entre 120 et 140 degrés (point d'ébullition de TiCl^4 : 135°); elle est colorée en orangé foncé et fume à l'air. L'analyse a montré qu'elle était constituée par du chlorure de titane, contenant une petite quantité (8,6 %, d'iodure de phosphore entraîné lors de la distillation. Le résidu distillé et analysé a donné 0,6 % de titane, qui correspondent à 7 % de I^4Ti . Le reste était constitué par un mélange d'iode et de I^2P provenant de la décomposition de I^3P .

Cette faible quantité de titane doit provenir surtout d'une décomposition de Cl^4Ti pendant le chauffage.

Nous pouvons donc dire que la double décomposition n'a pas eu lieu.

En chauffant en tube scellé à 200 degrés pendant trois heures, 3 molécules de Cl^4Ti et 4 molécules de I^3P , on a, après refroidissement, un liquide et une masse solide. La partie liquide, distillée, a donné tout le Cl^4Ti employé. La masse solide ne contenait que des traces indosables de titane.

Tétraiodure de titane et trichlorure de phosphore. — Nous avons préparé de l'iodure de titane à partir de titane métallique, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut.

Il nous a donc été possible d'essayer la réaction inverse de la précédente. Si on mélange 3 molécules de I^4Ti avec 4 molécules de Cl^3P , on n'observe rien à froid, mais en chauffant légèrement, les deux produits réagissent l'un sur l'autre. Quand on distille le mélange, la première fraction passe entre 136 et 140 degrés ; elle est à peine colorée en rouge orangé et fume à l'air ; c'est du chlorure de titane presque pur. Le résidu est de l'iodure I^3P , qui en chauffant plus fortement se dissocie d'abord en iode et I^2P , puis en iode et phosphore rouge ; ce résidu ne contenait que des traces de titane.

La réaction est donc complète dans le sens de la formation d'iodure de phosphore.

Tétrachlorure de silicium et triiodure de phosphore — Entre ces deux composés, on n'observe aucune réaction à 57 degrés, tout le Cl^4Si employé distille.

On n'a pu effectuer la réaction inverse, à cause de la difficulté d'obtention du tétraiodure de silicium.

Tétrachlorure de zirconium et triiodure de phosphore. — Le tétrachlorure de zirconium était préparé par action du phosgène sur de la zircone pure chauffée à 600-700 degrés. On distillait le produit obtenu

dans un courant d'azote. Entre ce tétrachlorure et l'iodure de phosphore aucune double décomposition n'a été observée : au-dessous de 300 degrés tout le I^3P distille, le résidu de Cl^4Zr se sublime à partir de 300 degrés.

Il n'a pas été non plus possible de réaliser la réaction inverse, faute de pouvoir se procurer du tétraiodure de zirconium.

Tétrachlorure de thorium et triiodure de phosphore. — Là aussi, rien ne se passe ; à la distillation, on recueille tout I^3P , le chlorure de thorium reste comme résidu.

Il aurait été particulièrement intéressant d'essayer de réaliser la double décomposition entre l'iodure de phosphore et le tétrachlorure de plomb, d'une part, le tétrachlorure de germanium d'autre part. Mais le tétrachlorure de plomb est trop instable pour pouvoir être utilisé, et le germanium est trop rare, nous n'avons pu nous en procurer à des prix raisonnables.

DOUBLES DÉCOMPOSITIONS ENTRE L'IODURE STANNIQUE ET LES CHLORURES DES ÉLÉMENTS TÉTRAVALENTS

Nous avons pensé qu'il y avait lieu d'essayer les doubles décompositions d'halogénures d'éléments tétravalents entre eux : c'est pourquoi nous avons fait les quelques essais suivants :

Tétrachlorure de silicium et iodure stannique. — On n'observe aucune réaction. Dans la première fraction on retrouve tout le tétrachlorure de silicium employé.

Le système inverse n'a pu être essayé, faute de tétraiodure de silicium.

Tétrachlorure de titane et iodure stannique. — Ces produits n'agissent pas l'un sur l'autre.

Tétraiodure de titane et chlorure stannique. — Mais si, inversement, on mélange du tétrachlorure d'étain et du tétraiodure de titane, il se produit une vive réaction, avec échauffement notable. Il se forme $\text{I}^4\text{Sn} \text{ Cl}^4\text{Ti}$. On a obtenu dans le distillat 3 grammes de I^4Sn au lieu de 3 gr. 03 théoriques. La double décomposition est donc complète.

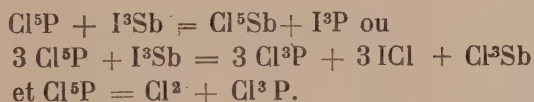
Tétrachlorure de zirconium et iodure stannique. — Nous n'avons observé aucune double décomposition ; la distillation nous a donné de l'iodure stannique, et un résidu de chlorure de zirconium.

Bien entendu, la réaction inverse n'a pu être réalisée.

Tétrachlorure de thorium et iodure stannique. — Le ThCl^4 était préparé par la méthode de Chauvenet. Si on chauffe ces deux composés molécule à molécule on n'observe à 150 degrés aucune réaction ; par distillation on recueille simplement I^4Sn qui passe à 295-310 degrés. Le résidu est du chlorure de thorium qui commence à se volatiliser vers 650 degrés.

Il pouvait sembler intéressant d'étudier l'action des pentachlorures sur les triiodures ; c'est ce que nous avons tenté.

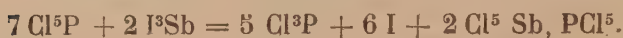
Pentachlorure de phosphore et triiodure d'antimoine. — La réaction la plus simple d'échange serait :



En opérant comme ci-dessus avec 3 mol. de Cl^5P et 1 mol. de I^3Sb bien pulvérisés et bien mélangés, on obtient en chauffant légèrement une masse rouge foncée immergée dans un liquide. En chauffant au bain-marie on a une première fraction qui distille de 76-80 degrés, formée d'un liquide légèrement coloré

en violet ; c'est du Cl^3P . Dans le ballon il reste comme résidu une masse solide très fortement colorée en violet foncé par l'iode mise en liberté. Pour chasser cet excès d'iode, le ballon est relié à la trompe à vide et on le chauffe en continuant à faire passer le courant de CO^2 . Il est possible ainsi d'enlever tout l'iode. Il reste comme résidu une masse jaunâtre à chaud, spongieuse et qui se volatilise sans fondre. C'est du $\text{SbCl}^5, \text{PCl}^5$ formé pendant la réaction.

D'après ces données la réaction doit être ainsi :



La formation d'un chloriodure SbICl n'a pas eu lieu.

Triiodure de phosphore et pentachlorure d'antimoine. — La réaction devait être :



En faisant agir Cl^5Sb sur le I^3P , il se produit une vive réaction accompagnée d'échauffement notable et de vapeurs d'iode mises en liberté.

En refroidissant dans un mélange de glace et de NaCl , la réaction est moins vive. On isole d'abord le Cl^3P formé qui distille de 76 à 80 degrés, coloré en violet.

Le résidu très coloré par l'iode est chauffé comme ci-dessus pour chasser tout l'iode libre. Il reste du I^3Sb et une petite quantité de $\text{SbCl}^5, \text{PCl}^5$. Là, la réaction se passe comme avec le Cl^5P et le I^3Sb , mais comme on est parti de molécules égales de Cl^5Sb et I^3P , la quantité du Cl^5P formée est trop faible pour réagir sur le I^3Sb formé et donner $\text{SbCl}^5, \text{PCl}^5$.

Conclusions relatives aux doubles décompositions. — De cette étude sur les doubles décompositions entre halogénures, nous pouvons tirer les conclusions suivantes : En ce qui concerne l'action de l'iodure

stannique sur les chlorures et bromures d'éléments trivalents, la double décomposition sera d'autant plus poussée que l'élément trivalent aura davantage le caractère métallique.

Bien que nous n'ayons pas réalisé tous les essais nécessaires, nous pouvons d'ores et déjà dresser le tableau suivant, que nous espérons contrôler bientôt par de nouvelles expériences.

P.	As.	Sb	Bi
I déplace	{ Cl Br		
	I déplace	{ Cl Br	
		I déplace	{ Cl Br

Si nous comparons les métalloïdes trivalents avec les éléments quadrivalents, nous constatons les réactions suivantes.

Tétravalents	Trivalents
I déplace	{ Cl Br

En ce qui concerne les réactions des tétravalents entre eux, nous pouvons penser que

Si, Ti, Zr, Ct, Th	Gt. Sn
I déplace	{ Cl Br

Nous n'avons pu jusqu'ici effectuer qu'une réaction dans ce sens celle de ITi sur Cl⁴Sn, mais comme nous avons vérifié d'autre part qu'aucune réaction ne se passe en sens inverse notre conclusion acquiert de ce chef une haute probabilité.

APPENDICE

Au cours de nos recherches sur les doubles décompositions, nous avons été amenés à faire les essais suivants :

ESSAI DE PRÉPARATION D'UN COMPOSÉ ENTRE AsCl^3 ET I.

M. Gramp (1) a chauffé à 100 degrés un mélange d'iode et de Cl^3As . Il a obtenu par refroidissement des cristaux orangés très bien formés. Il les a décomposés par l'eau et il a constaté que l'arsenic est à l'état pentavalent (précipitation d'arséniate d'argent). Cet auteur pense qu'il y a un composé d'addition de Cl^3As et I_2 .

Nous avons repris cette étude pour vérifier l'existence de ce composé en opérant de la manière suivante :

Dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant, nous avons chauffé à l'ébullition pendant dix heures une molécule de Cl^3As avec une molécule d'iode. Le mélange, liquide à chaud, est coloré en rouge-foncé par l'iode. A froid, se déposent des cristaux de même couleur. Par distillation fractionnée dans le vide, nous avons séparé la partie liquide en la recevant dans un ballon plongeant dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. Nous avons ainsi un distillat et un résidu :

Analyse du résidu. — S'il y a formation d'un composé entre l'iode et le Cl^3As on trouvera du chlore et de l'arsenic en quantité notable, sinon le résidu sera de l'iode impur avec des traces de Cl^3As .

1. *Berichte*, 1874, t. VII, p. 1723.

Pendant la distillation une quantité assez notable de l'iode a passé avec le Cl^3As , mais la presque totalité est restée comme résidu. Ce dernier est broyé dans un mortier et agité avec de l'eau bi-carbonatée. On filtre et on lave le résidu avec de l'eau bi-carbonatée, jusqu'à ce que cette dernière passe incolore. Pour enlever le bi-carbonate on lave avec de l'eau distillée. La solution provenant des eaux de lavage contient des chlorures, iodures et arseniates. Le dosage de l'As, d'iode et de Cl nous a donné :

$$\text{As} = 0,072 \%$$

$$\text{I} = 0,042 \%$$

$$\text{Cl} = 0,016 \%$$

La partie principale, insoluble dans CO^3NaH est de l'iode.

On a donc :

1° Distillat : Cl^3As avec de l'iode en dissolution ;

2° Résidu : formé d'iode avec des traces de chlorure d'arsenic.

Il n'y a pas dans ces conditions de composé d'addition entre le chlorure d'arsenic et l'iode.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons préparé pour la première fois des iodostannates de métaux alcalins ; ceux du rubidium et du césium.

Nous avons montré qu'ils ne pouvaient être entièrement assimilés aux bromo et chlorostannates correspondants, à cause de la polyvalence tant de l'iode que du rubidium ou du césium. Nous avons proposé une formule de constitution rendant compte de la couleur anormale de ces sels.

Nous avons d'autre part montré que, s'il est impossible d'obtenir des iodostannates des autres métaux alcalins, on peut préparer des bromiodostannates de potassium ou d'ammonium, où l'iodostannate présent dans les cristaux est mixtes stabilisé par l'excès de bromostannate.

Nous avons aussi préparé des iodostannates de tétraméthylammonium et tétraméthylarsonium ; eux aussi appartiennent au type SnI^6M^2 . Ce qui n'est pas pour nous étonner, étant donné la force bien connue des bases correspondantes.

En ce qui concerne l'iodure stanneux, les iodures de rubidium et de césium nous ont donné deux espèces de sels doubles ; l'un SnI^3Rb ou Cs correspondant à un type déjà connu, l'autre au contraire, $\text{Sn}^2\text{I}^6\text{Rb}$ ou Cs n'a pas d'équivalent.

Les iodures de tétraméthylammonium et de tétraméthylarsonium nous ont donné des sels du premier type.

L'étude de la syncristallisation du chlorure et de l'iodure stanneux nous ont permis de mettre en évi-

dence un chloriodure bien défini : SnICl ; l'analyse thermique a confirmé entièrement l'existence de ce corps.

Des essais sur les mélanges de bromure et d'iodure et sur ceux de bromure et de chlorure ont donné des résultats moins nets.

Nous avons à propos du chlorobromure observé un phénomène curieux celui du changement de volume considérable du solidus aux environs de la composition correspondant à la formule ClBr^3Sn^2 . Ce phénomène mériterait une étude spéciale.

Les iodures des éléments tétravalents autres que l'étain, traités comme ce dernier avec les iodures de rubidium, césium ou bases organiques, n'ont pas fourni de complexes analogues aux iodostannates. Nous nous expliquons cette différence de comportement par le fait que la solution aqueuse de l'oxyiodure stannique, évaporée en présence d'un excès d'acide iodhydrique régénère le tétraiodure, tandis que les oxyiodures des autres métaux tétravalents, soumis au même traitement ne reforment pas l'iodure normal.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude des doubles décompositions entre halogénures des éléments trivalents et tétravalents. Cette étude nous a montré que ces réactions sont très générales. Elles se passent dans un sens tel que l'iode se fixe sur l'élément qui a le caractère métallique le plus accentué.

Nous avons pu ainsi proposer une classification des éléments tri et tétravalents en fonction de leur affinité pour les différents halogènes.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté:

Détermination des Poids moléculaires.

Vu et approuvé:

Paris, le 17 Juin 1926.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. MOLLIARD.

Vu et permis d'imprimer:

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. LAPIE.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	7

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I. — <i>Les complexes iodostanniques</i>	11
Iodure stannique et iodure de Rubidium.....	14
— Coesium.....	15
Iodure stannique et iodhydrates de bases organiques.	19
Cristaux mixtes de complexes iodo et bromo stan-	
niques	21
Cristaux mixtes chloro-iodo stanniques	23
CHAPITRE II. — <i>Essais de préparation des complexes iodés</i>	
<i>des éléments tétravalents</i>	25
CHAPITRE III. — <i>Complexes de l'iodure stanneux</i>	31
Stanno-iodures de Rubidium.....	31
— Coesium.....	32
— bases organiques.....	33
CHAPITRE IV. — <i>Recherches sur le chloro-iodo et bro-</i>	
<i>mure stanneux</i>	37
Chloro-iodure stanneux.....	38
Bromo-iodure stanneux.....	44
Chloro-bromure stanneux.....	48

DEUXIÈME PARTIE

DOUBLES DÉCOMPOSITIONS ENTRE LES HOLOGÉNURES	
D'ÉTAIN, ARSENIC, ANTIMOINE, BISMUTH, PHOS- PHORE, ETC.....	51
Iodure stannique, bromure d'arsenic.....	51
— et chlorures, bromures d'éléments trivalents et réactions inverses.....	53
Triiodure de phosphore, chlorures d'éléments tri et tétravalents et réactions inverses.....	56
Iodure stannique, chlorures d'éléments tétravalents et réactions inverses.....	60
APPENDICE.....	65
CONCLUSIONS.....	67

